



AUSLEGESCHRIFT

1 195 135

Deutsche Kl.: 48 b - 13/04

Nummer: 1 195 135

Aktenzeichen: B 58136 VI b/48 b

Anmeldetag: 7. Juni 1960

Auslegungstag: 16. Juni 1965

1

Für verschiedene technische Zwecke besteht Nachfrage nach dünnen, nichtmetallischen Schichten, die elektrisch leitend sind. Unter anderem werden solche Schichten für elektrische Abschirmungen benötigt, die gleichzeitig lichtdurchlässig sein sollen. Ein weiteres Anwendungsbeispiel sind Schichten zum Schutze gegen elektrostatische Aufladungen auf Fenstern von empfindlichen Meßgeräten. Hierfür wurden sehr häufig dünne, noch lichtdurchlässige Metallschichten verwendet, welche aber den Nachteil haben, daß sie sehr stark spiegeln und deshalb die Ablesung der Skala je nach Beleuchtung erheblich beeinträchtigen. Ein anderes Problem, zu dessen Lösung dünne, elektrisch leitende und zugleich möglichst lichtdurchlässige Überzüge gebraucht werden, betrifft die Sichtfreihaltung bei Fenstern, die einer Vereisungsgefahr ausgesetzt sind. Es ist vorgeschlagen worden, solche Fenster mit einer lichtdurchlässigen, elektrisch leitenden Schicht zu überziehen, welche durch Stromdurchgang beheizt werden kann, um die Eisbildung zu verhindern.

Zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten von nichtmetallischen, lichtdurchlässigen, elektrisch leitenden Schichten gibt es weiter bei elektronischen und elektronisch-optischen Geräten und Vorrichtungen. Elektronische Bildwandler, Bildverstärker und Fernsehrohren aller Art seien als Beispiele genannt. Bei vielen Anwendungen der Halbleitertechnik sind auch solche elektrisch leitende nichtmetallische Schichten von Bedeutung, die nicht lichtdurchlässig sind.

Bekanntlich werden für die angeführten Zwecke die verschiedensten Substanzen in Form dünner Schichten auf Unterlagen aufgebracht, z. B. wurden die Oxyde der Elemente Zinn, Kadmium, Antimon, Indium, Kupfer, Zink, Vanadium, Chrom, Mangan und Kobalt schon benutzt. Die Schichten wurden mittels Vakuumaufdampfung, Kathodenzerstäubung oder mittels chemischer Verfahren aufgebracht. Bei allen diesen Schichten ergibt sich das Problem, wie eine möglichst große elektrische Leitfähigkeit erreicht werden kann.

Die Leitfähigkeit dünner Schichten ist bekanntlich nicht allein durch das verwendete Schichtmaterial bzw. dessen spezifische Leitfähigkeit in festem Zustand und die Schichtdicke gegeben, sondern hängt außerdem wesentlich von den Herstellungsbedingungen ab. Es ist bekannt, daß z. B. bei Aufdampfschichten die Aufdampfatmosfera, der Druck, die Reinheit der Ausgangssubstanzen, die Geschwindigkeit der Verdampfung, die Temperatur der Unterlage während der Aufdampfung und andere Faktoren eine große Rolle spielen. Analoges gilt für die Kathodenzerstäu-

Verfahren zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von auf Unterlagen, wie Glas und Kunststoffen, insbesondere durch Vakuumbedampfen aufgetragenen dünnen, lichtdurchlässigen oxydischen Schichten

Anmelder:

Balzers Vakuum G. m. b. H.,
Frankfurt/M., Seehofstr. 11

Als Erfinder benannt:

Dr. Dyonis Hacman, Trübbach, Unterdorf
(Schweiz);
Peter Rheinberger, Vaduz (Liechtenstein)

Beanspruchte Priorität:

Schweiz vom 30. Juni 1959 (75 090)

2

bung und chemische Aufbringungsverfahren. Man hat daher nach Möglichkeiten gesucht, die Leitfähigkeit solcher Überzüge nachträglich in gewünschter Weise zu beeinflussen.

Erfindungsgemäß wird nun ein Verfahren zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von auf Unterlagen, wie Glas und Kunststoffen, insbesondere durch Vakuumbedampfung aufgetragenen dünnen, lichtdurchlässigen oxydischen Schichten, die einen elektrischen Widerstand von wenigstens 10^8 Ohm pro Quadrat aufweisen, vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Schichten in Anwesenheit einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre einer elektrischen Glimmentladung ausgesetzt werden.

An sich ist es bekannt, bei der Herstellung dünner Schichten elektrische Gasentladungen anzuwenden, z. B. um Schichtunterlagen vor der Bedampfung zu reinigen oder um Metallschichten nachträglich zu oxydieren. Neu ist aber die Erkenntnis, daß es möglich ist, den elektrischen Widerstand einer dünnen Schicht durch eine Behandlung in einer Glimmentladung erheblich herabzusetzen.

Es war auch bekannt, durch Kathodenzerstäubung von Metallen in Sauerstoff hochisolierende Oxydschichten zu erzeugen. Die zerstäubten Metalle werden hierbei durch die Anwesenheit des Sauerstoffes während der elektrischen Gasentladung oxydiert. Bei diesem bekannten Verfahren wird die elek-

trische Leitfähigkeit der Ausgangssubstanz ganz wesentlich vermindert, indem das Metall in ein hochisoliertes Oxyd übergeführt wird. Es war ferner bekannt, dünne Schichten von ungesättigten Oxyden oder Schichten, die aus Gemischen von Metallen mit Oxyden bestehen, auf Unterlagen aufzudampfen und sie in einer Glimmentladung aufzuoxydieren, zu dem Zweck, eine bessere optische Durchlässigkeit zu erzielen. Auch dieses bekannte Verfahren führt zur Erhöhung des Widerstandes der behandelten Schichten. Die vorliegende Erfindung dagegen hat die Erniedrigung des elektrischen Widerstandes einer nichtmetallischen Schicht zum Gegenstand.

Das Verfahren nach der Erfindung und eine zur Durchführung dieses Verfahrens geeignete Vorrichtung werden nachstehend an Hand der anliegenden Zeichnung beispielsweise erläutert.

In der schematischen Zeichnung bedeutet 1 den Rezipienten, der mit Hilfe einer Pumpe 2 evakuiert werden kann. In diesem Rezipienten ist eine kalottenförmige Haltevorrichtung 3 für die mit der elektrisch leitenden Schicht zu bedampfenden Unterlagen 4, 4' usw., z. B. Glasplatten, vorhanden. Außerdem befindet sich in dem Rezipienten ein Verdampfungsschiffchen 5 aus Molybdän mit entsprechenden Stromanschlüssen, in welchem die Aufdampfmaterialien erhitzt, geschmolzen und verdampft werden können. Die Leitung 6 gestattet über ein Ventil 7, aus einem Sauerstoffbehälter 8 Sauerstoff in den Rezipienten einzulassen.

Weiter ist eine stabförmige Glimmentladungselektrode 9 aus Aluminium vorhanden, welche isoliert durch die Wand des Rezipienten 1 hindurchgeführt ist und an eine Hochspannungsquelle 10 von einigen tausend Volt angeschlossen werden kann. 11 bedeutet eine drehbare Blende, mittels deren die Verdampfung aus dem Verdampfungsschiffchen 5 nach Belieben unterbrochen oder freigegeben werden kann. Am Rezipienten sind weiter Fenster 12, 13, 14 und 15 angebracht, durch welche hindurch die Aufdampfung beobachtet und Messungen des Reflexions- und Transmissionskoeffizienten einer Testschicht, die auf dem Testglas 16 aufgedampft wird, durchgeführt werden können. Das Testglas 16 wird von einem Halter 17 getragen. Am Testglas sind außerdem zwei Elektroden 18 und 19 angebracht, wovon 18 über den metallischen Halter 17 mit dem Rezipienten 1 elektrisch verbunden ist, während die andere Elektrode (19) isoliert bei 20 durch die Wand des Rezipienten geführt ist und zu einem Ohmmeter 21 führt, mittels dessen man den elektrischen Widerstand der Testschicht auf dem Testglas 16 während des Aufdampfens messen kann. Die Bedampfung, Messung und Beobachtung der Schicht auf dem Testglas erfolgt durch die Öffnung 22 in der Kalotte 3. Schichten gleicher Art wie auf dem Testglas werden bei der Bedampfung auch auf den Unterlagen 4, 4' niedergeschlagen.

Die Herstellung einer Schicht nach der Erfindung kann nun beispielsweise folgendermaßen erfolgen. Die Unterlagen für die Schicht, z. B. Glasscheiben, werden zuerst in üblicher Weise gereinigt und in die Kalotte 3 eingesetzt. Wenn die Schichtträger aus Kunststoffen, z. B. aus Polymetacrylsäureester (Plexiglas) oder Polystyrol bestehen, werden sie zweckmäßigerweise zuerst mit heißem Wasser von maximal 70° C gewaschen und mit warmem, destilliertem Wasser nachgespült und einige Stunden in einem

elektrischen Ofen bei maximal 80° C getrocknet. Sie sollen nachher nicht mehr lange an der atmosphärischen Luft liegen bleiben, sondern möglichst bald in den Rezipienten eingebracht werden. Der Rezipient wird alsdann evakuiert und mit reinem Sauerstoff mit einem Druck zwischen $1 \cdot 10^{-1}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg gefüllt. Anschließend wird zur nochmaligen Reinigung der Unterlagen eine Glimmentladung im Rezipienten mittels der Elektrode 9 durchgeführt. Diese wird mit einer Stromstärke von etwa 10 bis 300 Milliampere und einigen tausend Volt betrieben. Glasträger darf man auf diese Weise einige Minuten lang reinigen, Kunststoffträger höchstens 1 Minute.

Da die Technik der Reinigung mittels Glimmentladung an sich bekannt ist, braucht auf ihre Einzelheiten hier nicht näher eingegangen zu werden. Man kann auch andere Anordnungen als die hier beschriebenen verwenden, die z. B. für Zwecke der Reinigung von Unterlagen vor der Aufdampfung in vielen Vakuumaufdampfanlagen eingebaut sind.

Nach dieser Vorbehandlung der Unterlage wird auf das beste erreichbare Vakuum evakuiert, das etwa 10^{-5} bis 10^{-6} mm Hg betragen sollte. Während der folgenden Verfahrensschritte wird der Widerstand zwischen den Elektroden 18/19 mit dem Ohmmeter 21 laufend beobachtet. Der Isolationswiderstand des noch unbeschichteten Trägers beträgt gewöhnlich mehr als 10^{10} Ohm. Nun wird über das Ventil 7 Sauerstoff in den Rezipienten eingelassen, und zwar bis auf einen Druck zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg, darauf das Schiffchen 5, in welchem sich das unten beschriebene Verdampfungsmaterial befindet, langsam aufgeheizt, derart, daß etwa nach 2 Minuten 950° C erreicht werden. Die Substanz beginnt bei etwa 1000 bis 1100° C in größerer Menge zu verdampfen. Die Aufdampfgeschwindigkeit wird so gewählt, daß sich durch die Niederschlagung der Schicht auf dem Testglas eine Abnahme der optischen Transmission von etwa 100 auf 80% innerhalb von 5 bis 20 Minuten ergibt. Zugleich erhöht sich das Reflexionsvermögen von etwa 50 auf 80 bis 90%, und der elektrische Widerstand zwischen den Elektroden 18 und 19 sinkt auf etwa 10^7 bis 10^6 Ohm pro Quadrat ab. Es ist nicht zweckmäßig, eine dickere Schicht aufzudampfen, die einen niedrigeren Widerstand als 10^6 Ohm geben würde. Nach dem Aufdampfen der Schicht wird die Schiffchenheizung ausgeschaltet und über das Ventil 7 Sauerstoff in den Rezipienten eingeführt bis auf einen Druck zwischen 10^{-4} und 10^{-2} mm Hg. Während dieses Einlassens von Sauerstoff ändern sich die optischen Eigenschaften der aufgedampften Schicht nicht, wohl aber nimmt der elektrische Widerstand während dieses Schrittes um 10 bis 20% zu.

Um nun die elektrische Leitfähigkeit erfindungsgemäß zu verbessern, wird in Gegenwart der aufgedampften Schichten eine elektrische Glimmentladung in der bestehenden Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Diese Glimmentladungsbehandlung wird mit einer Stromstärke zwischen 5 bis 100 mA mit Hilfe der Elektrode 9 so lange betrieben, bis keine Veränderung der optischen Eigenschaften der Schichten mehr zu beobachten sind. Gleichzeitig ist es durch Beobachtung des elektrischen Widerstandes während der Beglimmung möglich, den Zeitpunkt festzustellen, an dem dieser sein Minimum erreicht und dann die Glimmentladung abubrechen. Man erreicht auf diese Weise leicht Schichten mit einem

Oberflächenwiderstand zwischen 10^2 und 10^4 Ohm pro Quadrat je nach Zusammensetzung der Verdampfungsmaterialien und der Schichtdicke. Die vorstehenden Widerstandswerte beziehen sich auf Schichtdicken von ungefähr $0,1 \mu$.

Besonders zweckmäßig als Verdampfungsmaterial ist eine Legierung von Indium und Cer im Gewichtsverhältnis 10:1 bis 6:1. Dieses Material hat einen weichkörnigen Charakter und läßt sich leicht zerbröckeln bzw. zu einem groben Pulver zerreiben. Wenn dieses Material, wie vorstehend beschrieben, in Sauerstoff verdampft wird, erhält man Schichten, die vorwiegend Indiumoxyd enthalten. Andere sehr geeignete Materialien zur Durchführung der Erfindung sind reines Indium, Zink und Zinn. In gleicher Weise wie das genannte In-Ce-Gemisch können diese Elemente in Sauerstoffatmosphäre verdampft werden und ergeben auf den Unterlagen Schichten, die vorwiegend aus Indiumoxyd Zinnoxyd bzw. Zinkoxyd bestehen. Auch diese Schichten zeigen nach der beschriebenen Behandlung in einer Glimmentladung einen elektrischen Widerstand in der Größenordnung von 10^2 bis 10^4 Ohm, je nach gewählter Schichtdicke.

Natürlich ist nicht zu erwarten, daß jede Schicht aus einer beliebigen Substanz mit hohem elektrischem Widerstand durch eine elektrische Glimmentladung in eine elektrisch gut leitende Schicht verwandelt werden kann. Doch ist es, nachdem die grundsätzliche Möglichkeit, dünne, auf Unterlagen aufgebrachte nichtmetallische Schichten durch eine elektrische Glimmentladung besser elektrisch leitend zu machen, erkannt worden ist, für den Fachmann leicht, im Einzelfall durch einen einfachen Vorversuch festzustellen, ob es zweckmäßig ist, nach Vorschlag der Erfindung eine Glimmentladungsbehandlung auf eine vorliegende Schicht anzuwenden oder nicht.

Es können sowohl Schichten, die im Vakuumaufdampfverfahren hergestellt wurden, erfindungsgemäß behandelt werden, als auch solche, die durch Kathodenzerstäubung oder chemische Aufbringungsverfahren erzeugt worden sind. Besonders zweckmäßig ist die Anwendung aber speziell bei Aufdampfschichten, da diese normalerweise nicht geglimmt werden, die Anwendung des Glimmens zu dem erfindungsgemäßen Zweck hier also die größten Erfolge verspricht, während bei Schichten, die durch Kathodenzerstäubung hergestellt werden, es vielleicht möglich wäre, schon den Herstellungsprozeß selbst, der ja ebenfalls als eine Art Glimmentladung aufgefaßt werden kann, so zu leiten, daß eine gute elektrische Leitfähigkeit der Schicht erreicht wird, wodurch sich dann eine zusätzliche, keine Kathodenzerstäubung darstellende erfindungsgemäße Glimmentladungsbehandlung der fertigen Schicht erübrigen würde.

Bei Aufdampfschichten ist die Erfindungsgemäße Anwendung des Glimmens auch im Vergleich zu chemisch hergestellten Schichten vorteilhaft, da bei den meisten handelsüblichen Aufdampfanlagen alle notwendigen Einrichtungen (Vakuumrezipient, Hochspannungselektroden und -quellen) schon vorhanden sind und die Glimmung sich in den Herstellungsprozeß glatt einfügen läßt, während für chemisch

hergestellte Schichten eine nachträgliche Glimmentladungsbehandlung einen etwas umständlichen, zusätzlichen Verfahrensschritt darstellt, der zusätzliche Einrichtungen erfordern würde.

Bei der Herstellung der Schichten im Aufdampfverfahren kann die Glimmentladungsbehandlung ebensogut während wie nach dem Aufdampfen angewendet werden. Bei sehr niedrigem Druck im Aufdampfraum, bei dem eine Glimmentladung an sich nicht mehr brennen würde, kann zur Aufrechterhaltung derselben eine Elektronen emittierende Hilfglimmkathode 23 im Aufdampfraum benutzt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von auf Unterlagen, wie Glas und Kunststoffen, insbesondere durch Vakuumbedampfen aufgebrachten dünnen, lichtdurchlässigen oxydischen Schichten, die einen elektrischen Widerstand von wenigstens 10^6 Ohm pro Quadrat aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten in Anwesenheit einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre einer Glimmentladung ausgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glimmentladungsbehandlung mit Hilfe einer Elektrode durchgeführt wird, welche aus demselben Metall besteht, da in der zu behandelnden Schicht chemisch gebunden ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glimmentladung bei sehr niedrigem Druck durchgeführt und zur Aufrechterhaltung der Entladung eine Elektronen emittierende Glühkathode benutzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glimmentladungsbehandlung bei den durch Vakuumbedampfen aufgebrachten Schichten gleichzeitig während des Aufdampfens in einer Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wird.

5. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 auf Schichten aus Indiumoxyd.

6. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 auf Mischschichten, die beim Aufdampfen einer aus Indium und Cer im Gewichtsverhältnis 10:1 bis 6:1 bestehenden Legierung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre erhalten werden.

7. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 auf Schichten aus Zinkoxyd.

8. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 auf Schichten aus Oxyden der IV. Gruppe des Periodischen Systems.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Glimmentladungsbehandlung unter gleichzeitiger Messung der optischen Transmission und/oder Reflexion der zu behandelnden Schicht durchgeführt wird.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschrift Nr. 883 546;
deutsche Auslegeschriften Nr. 1 000 657,
1 058 805.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

